# **PCT**

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C09D 5/03, C08G 77/14, 77/20, 77/58, C09D 183/04, 183/06, 183/14

**A**1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/54412

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

28. Oktober 1999 (28.10.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/02666

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. April 1999 (20.04.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 17 785.2

21. April 1998 (21.04.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Gebäude 43a, Im Stadtwald, D-66123 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JONSCHKER, Gerhard [DE/DE]; Grünewaldstrasse 12, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE). MUHLE, Jörg [DE/DE]; Scheidterstrasse 90, D-66123 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE).

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SOLID, MELTABLE, THERMOHARDENINIG MASS, ITS PRODUCTION AND ITS USE

(54) Bezeichnung: FESTE, AUFSCHMELZBARE UND THERMISCH HÄRTBARE MASSE, DEREN HERSTE LLUNG UND DEREN VERWENDUNG

#### (57) Abstract

The invention relates to a solid, meltable and thermohardening mass, comprising condensates (K) derived from at least one hydrolyzable silane and possibly one or more hydrolyzable metal compounds. Groups (A) positioned on the central atoms (M) of the condensates (K) permit the further condensation of the condensates. At least 70 % of the central atoms (M) present one or more non-hydrolyzable organic groups (R) linked to same, a part of which can be substituted by complex-forming species coordinated with the central atoms (M). At temperatures of between 50 and 200 °C the condensates (K) have a minimum viscosity of between 10 mPa.s and 150 Pa.s. The above mass is suitable, for example, for a powder coating for coating metal, plastic, glass and ceramic substrates.

#### (57) Zusammenfassung

Beschrieben wird eine feste, aufschmelzbare und thermisch härtbare Masse, unfassend Kondensate (K), die von mindestens einem hydrolysierbaren Silan und gegebenenfalls einer oder mehreren hydrolysierbaren Metallverbindungen abgeleitet sind, wobei sich an Zentralatomen (M) der Kondensate (K) Gruppen (A) befinden, die eine Weiterkondensation der Kondensate ermöglichen, mindestens 70 % der Zentralatome (M) eine oder mehrere daran gebundene, nicht hydrolysierbare organische Gruppen (R) aufweisen, von denen ein Teil durch mit den Zentralatomen (M) koordinierte komplexbildende Spezies ersetzt sein kann, und die Kondensate (K) im Temperaturbereich von 50 bis 200 °C ein Viskositätsminimum im Bereich von 10 mPa.s bis 150 Pa.s durchlaufen. Diese Masse eignet sich z.B. zur Verwendung in einem Pulverlack zur Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Glas und Keramik.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
ВВ	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВЈ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	$\mathbf{U}\mathbf{Z}$	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	$\mathbf{z}\mathbf{w}$	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
1							

10

15

20

# FESTE, AUFSCHMELZBARE UND THERMISCH HÄRTBARE MASSE, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft eine feste, aufschmelzbare und thermisch härtbare anorganisch-organische Masse, deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Die Verwendung von Pulverlacken hat sich in breitem Maße durchgesetzt, da diese im Gegensatz zu als Lösung aufgetragenen Beschichtungssystemen wesentlich geringere Mengen an flüchtigen Bestandteilen freisetzen und damit wesentlich umweltverträglicher eingesetzt werden können. Die Pulverlacke bestehen in der Regel aus thermoplastischen (organischen) gefüllten Polymer-Partikeln, die auf eine Substratoberfläche aufgebracht werden können und anschließend durch Erwärmen zerfließen. Dadurch entsteht eine dichte Schicht. Ein Nachteil derartiger Pulverlacke ist jedoch, daß sie wegen der Eigenschaften der sie aufbauenden Polymeren für viele Verwendungen nicht oder nur bedingt geeignet sind. Eine dieser nachteiligen Eigenschaften ist ein allmähliches Erweichungsverhalten, das eine fließfähige Phase nur bei relativ hohen Temperaturen ermöglicht, und, bedingt durch die auch bei diesen hohen Temperaturen noch vorliegende hohe Viskosität, die Notwendigkeit zur Anwendung von dicken Schichten (minimal 80 bis 100 μm). Darüber hinaus sind thermoplastische Werkstoffe durch ihre relativ schlechten mechanischen Eigenschaften gekennzeichnet. Dies trifft insbesondere auf die Abrieb- und Kratzfestigkeit zu.

Reaktive Systeme, besonders solche, die durch den Aufbau eines anorganischen Netzwerkes charakterisiert sind (z.B. über Sol-Gel-Techniken hergestellte anorganisch-organische Kompositwerkstoffe), besitzen zwar ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und weisen hohe Abriebfestigkeiten auf, sind jedoch nicht thermoplastisch, da das anorganische Netzwerk spontan aufgebaut wird und schon bei Raumtemperatur zu so hohen Kondensationsgraden führt, daß keine Thermoplastizität auftreten kann.

10

15

20

25

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß es möglich ist, die Bildung von (Hetero)polykondensaten auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen und gegebenenfalls anderen hydrolysierbaren (Metall)verbindungen bei einem so niedrigen Vernetzungsgrad (Kondensationsgrad) zu stoppen, daß die entsprechenden Kondensate als aufschmelzbare Feststoffe anfallen, die zu einem niedrigviskosen Überzug aufgeschmolzen und daraufhin thermisch (und gegebenenfalls zusätzlich auch photochemisch) durch weitere Kondensation und gegebenenfalls durch Reaktion vorhandener organischer Gruppen ausgehärtet werden können. Dabei kann das Abstoppen der Bildung der (Hetero)polykondensate auf einem niedrigen Vernetzungsgrad durch eine Reihe von Maßnahmen, die unten näher erläutert werden, bewerkstelligt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine feste, aufschmelzbare und thermisch härtbare Masse, welche von mindestens einem hydrolysierbaren Silan und gegebenenfalls einer oder mehreren hydrolysierbaren Metallverbindungen abgeleitete Kondensate K umfaßt, wobei (1) sich an Zentralatomen M der Kondensate K Gruppen A befinden, die eine Weiterkondensation der Kondensate ermöglichen, (2) mindestens 70% der Zentralatome M eine oder mehrere daran gebundene nichthydrolysierbare organische Gruppen R aufweisen, von denen ein Teil durch mit den Zentralatomen M koordinierte komplexbildende Spezies ersetzt sein kann, und (3) die Kondensate K im Temperaturbereich von 50 bis 200°C ein Viskositätsminimum im Bereich von 10 mPa.s bis 150 Pa.s durchlaufen.

Die obige Masse eignet sich beispielsweise als Pulverlack zur Beschichtung von Substraten, z.B. zur Herstellung einer abriebfesten und antikorrosiven Beschichtung auf Metallen, beispielsweise als (klarer) Decklack (z.B. über einem Polyurethan-Basislack) in der Automobilindustrie.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf bevorzugte Aus-30 führungsformen derselben näher erläutert.

20

25

30

Bei den den Kondensaten K zugrundeliegenden monomeren hydrolysierbaren Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um ein oder mehrere hydrolysierbare Silane, insbesondere Silane der allgemeinen Formel

R<sub>n</sub>SiX<sub>4-n</sub>,

worin R eine unten näher definierte organische Gruppe darstellt, die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können und vorzugsweise identisch sind, hydrolysierbare Reste darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2 und besonders bevorzugt 1, annehmen kann. Die Reste X werden vorzugsweise aus Halogenatomen (insbesondere Chlor und Brom), Alkoxygruppen, Alkylcarbonyl-gruppen und Acyloxygruppen ausgewählt, wobei Alkoxygruppen, insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy und Ethoxy, besonders bevorzugt sind.

Unter den eingesetzten hydrolysierbaren Silanen kann sich auch ein kleiner Teil (vorzugsweise weniger als 5 Mol-% auf Basis aller eingesetzten monomeren hydrolysierbaren Verbindungen) an Silanen der obigen Formel, in der n gleich 0 ist, befinden.

Die neben dem mindestens einen hydrolysierbaren Silan einsetzbaren hydrolysierbaren Metallverbindungen sind vorzugsweise solche, die sich von Metallen der Hauptgruppen IIIa und IVa sowie der Nebengruppen IVb, Vb und VIb des Periodensystems ableiten, wobei Verbindungen von Aluminium, Titan und Zirkonium besonders bevorzugt sind. Bei den hydrolysierbaren Verbindungen der letztgenannten Elemente handelt es sich unter Berücksichtigung ihrer bei der Hydrolyse und Kondensation wesentlich höheren Reaktivität als derjenigen der Silicium-Verbindungen vorzugsweise um Komplexverbindungen, wobei auf einsetzbare Komplexbildner weiter unten noch näher eingegangen werden wird. Sollen entsprechende aktivere Verbindungen, z.B. die Alkoxide von AI, Ti und/oder Zr, eingesetzt werden, muß durch geeignete Maßnahmen dafür gesorgt werden, daß die hohe Reaktivität dieser Verbindungen nicht zu Problemen bei der Einstellung des gewünschten Kondensationsgrades bzw. des gewünschten Viskositätsverlaufs führt, z.B. durch

20

25

30

Arbeiten bei niedriger Temperatur (z.B. 0°C oder darunter) und/oder Einsatz in geringen Mengen und/oder unter starker Verdünnung.

Vorzugsweise liegen in den in der erfindungsgemäßen Masse eingesetzten Kondensaten K mindestens 75, insbesondere mindestens 85 und besonders bevorzugt mindestens 95% (einschließlich 100%) der Zentralatome M als Siliciumatome vor, wobei der Rest auf 100% von den übrigen eingesetzten hydrolysierbaren Metallverbindungen, insbesondere Verbindungen von Al, Ti und Zr, stammt.

Bevorzugte Kondensate K enthalten mindestens 5, vorzugsweise mindestens 10 und insbesondere mindestens 20 Zentralatome M. Die Anzahl der Zentralatome M kann z.B. bis zu 300, vorzugsweise bis zu 200 und insbesondere bis zu 150 betragen. Die Zentralatome M sind vorzugsweise über Sauerstoffbrücken verbunden. Weiter ist es bevorzugt, daß mindestens 70 und vorzugsweise mindestens 80% der Zentralatome M über mindestens eine (nicht durch komplexbildende Spezies ersetzte) organische Gruppe R verfügen, wobei der gesamte Rest der Zentralatome M vorzugsweise mit komplexbildenden Spezies koordiniert ist.

Schließlich ist es auch bevorzugt, wenn das Zahlenverhältnis x der in den Kondensaten K vorhandenen Zentralatome M zu der Summe der an diesen Zentralatomen befindlichen, eine Weiterkondensation (anorganischen Vernetzung) ermöglichenden Gruppen A im Bereich von 1:2 bis 20:1, insbesondere 1:1 bis 10:1, besonders bevorzugt 2:1 bis 5:1, liegt. Bei diesen Gruppen A an den Zentralatomen M handelt es sich vorzugsweise um Hydroxy-, Alkoxy, Aryloxy-, Acyloxy- (z.B. Acetoxy), Enoxyoder Oximgruppen. Vorzugsweise sind mindestens 80% der eine Weiterkondensation ermöglichenden Bindungsstellen an den Zentralatomen M Gruppen A (z.B. Hydroxylgruppen), während die restlichen Bindungsstellen durch komplexbildende Spezies blockiert sind. Geeignete Komplexbildner sind beispielsweise Chelat-Bildner wie β-Diketone (z.B. Acetylaceton), β-Ketoester (z.B. Acetylacetat), organische Säuren (z.B. Essigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure), α-Hydroxycarbonsäuren (z.B. α-Hydroxypropionsäure), aber auch anorganische komplexbildende

15

20

25

Spezies wie z.B. Fluorid-, Thiocyanat-, Cyanat- und Cyanidionen sowie Ammoniak und quartäre Ammoniumsalze wie z.B. Tetraalkyl-ammoniumsalze (Chloride, Bromide, Hydroxide etc.), beispielsweise Tetramethyl- und Tetrahexylammoniumsalze.

Neben den oben genannten Zentralatomen M, die sich vorzugsweise von Si, Al, Ti und Zr ableiten, können die Kondensate K Endgruppen mit Alkali- und/oder Erdalkalimetallatomen aufweisen.

Um die Bildung der in der erfindungsgemäßen Masse eingesetzten Kondensate K mit dem gewünschten Viskositätsverhalten, relativ niedrigem Kondensationsgrad und einem relativ niedrigen Verhältnis von Zentralatomen zu zur Weiterkondensation befähigten Bindungsstellen zu begünstigen, können verschiedene Maßnahmen bzw. Kombinationen derselben eingesetzt werden. Zum Beispiel ist es, wie bereits oben erwähnt, möglich, die Polykondensation bei relativ niedrigen Temperaturen und/oder unter starker Verdünnung der (monomeren) hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen und/oder bei stark verkürzten Kondensationszeiten durchzuführen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden jedoch andere Maßnahmen, insbesondere die (Mit)verwendung von hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen, deren Kondensation durch sterisch anspruchsvolle(re) organische Gruppen R bei Raumtemperatur bebzw. verhindert wird, aber bei den zum Aufschmelzen der erfindungsgemäßen Masse erforderlichen erhöhten Temperaturen (und darüber) ohne weiteres ablaufen kann. Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Maßnahme, die alternativ oder zusätzlich zu den bereits genannten Maßnahmen eingesetzt werden kann, ist die Einverleibung einer oder mehrerer Substanzen in die erfindungsgemäße Masse, die bei den zum Aufschmelzen der Masse erforderlichen erhöhten Temperaturen (oder sogar noch höheren Temperaturen) einen Katalysator für die Kondensation der noch vorhandenen kondensationsfähigen Bindungsstellen (insbesondere eine Säure oder Base) freisetzt.

30 Schließlich besteht eine weitere bevorzugte erfindungsgemäße Maßnahme, die ebenfalls alternativ oder zusätzlich zu den anderen Maßnahmen eingesetzt werden

kann, darin, hydrolysierbare Ausgangsverbindungen mit organischen Gruppen R einzusetzen, die bei den zum Aufschmelzen der Masse erforderlichen erhöhten Temperaturen (oder darüberliegenden Temperaturen) mit ihresgleichen oder anderen reaktiven organischen Gruppen R eine (gegebenenfalls katalysierte) Reaktion eingehen können, die zu einer organischen Vernetzung der vorhandenen Kondensate führt. In diesem Fall ist es zum Beispiel möglich, der erfindungsgemäßen Masse einen thermischen Polymerisations- (Polyadditions-) bzw. Polykondensationskatalysator einzuverleiben, der erst bei dem zum Aufschmelzen der erfindungsgemäßen Masse erforderlichen Temperaturen (oder darüber) aktiviert wird. So kann neben der anorganischen Vernetzung der Kondensate K (= Weiterkondensation) auch eine zusätzliche organische Vernetzung dieser Kondensate erfolgen. Selbstverständlich ist es auch möglich, eine derartige organische Vernetzung photochemisch (vorzugsweise mit zugegebenem Photoinitiator und mit UV-Bestrahlung) und zusätzlich zu einer thermischen Härtung (z.B. im Anschluß daran) durchzuführen.

15

20

25

30

10

5

Die oben dargelegten Maßnahmen werden im folgenden näher erläutert.

Für die sterische Be- bzw. Verhinderung der Kondensation von hydrolysierten Spezies bei Raumtemperatur bzw. einer Temperatur, die für die später erforderliche Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus der Reaktionsmischung unter Bildung einer festen Masse erforderlich ist, eignen sich sperrige organische Gruppen R, wie beispielsweise gegebenenfalls substituierte C<sub>6-10</sub>-Arylgruppen und (cyclo)aliphatische Gruppen, die eine sterisch Hinderung, die mindestens derjenigen einer Isopropylgruppe entspricht, liefern. Für diesen Zweck erfindungsgemäß bevorzugte Gruppen R sind (gegebenenfalls substituierte) Phenylgruppen. Dementsprechend ist eine bevorzugte Gruppe von hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Kondensate K diejenige der hydrolysierbaren Phenylsilane und Diphenylsilane, z.B. Phenyltrimethoxysilan und Phenyltriethoxysilan und der entsprechenden Diphenyl-Verbindungen, aber auch der bereits teilweise oder vollständig hydrolysierten Verbindungen wie beispielsweise Diphenylsilandiol. Zusätzlich oder alternativ zur Bereitstellung von sterisch anspruchsvollen Gruppen R (insbesondere am Silicium-

10

15

20

25

30

atom) ist es auch möglich, thermolabile organische Gruppen R in den Ausgangsverbindungen vorzusehen, z.B. Ethylgruppen und Vinylgruppen, die sich bei erhöhten Temperaturen zersetzen und dadurch den Weg für eine (direkte) Verknüpfung der Zentralatome, an die sie gebunden waren, freimachen. Somit besteht eine weitere bevorzugte Gruppe von Ausgangsverbindungen für die erfindungsgemäß eingesetzten Kondensate K aus Silanen mit beispielsweise Ethyl- oder Vinylgruppen, z.B. Ethyltri(m)ethoxysilan und Vinyltri(m)ethoxysilan.

Die oben erwähnte organische Vernetzung der erfindungsgemäß eingesetzten Kondensate kann beispielsweise dadurch bewerkstelligt werden, daß man von hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen (vorzugsweise Silicium-Verbindungen) ausgeht, die über organische Reste R verfügen, die bei höheren Temperaturen entweder von sich aus oder mit Hilfe eines bei diesen höheren Temperaturen aktivierten Katalysators eine (Ketten)reaktion eingehen. In diesem Zusammenhang wären insbesondere epoxyhaltige Gruppen R und Gruppen R, die eine reaktionsfähige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung (insbesondere Doppel-bindung) aufweisen, zu nennen. Konkrete und bevorzugte Beispiele für derartige Reste R sind Glycidoxyalkyl- und (Meth)acryloxyalkyl-Reste, die vorzugsweise an ein Siliciumatom gebunden sind und vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome im Alkyl-Rest aufweisen, insbesondere Glycidoxypropyl- und Methacryloxypropylgruppen. Dementsprechend besteht eine weitere Gruppe von bevorzugt eingesetzten hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen aus Glycidoxyalkyltri(m)ethoxysilan und Methacryloxyalkyltri(m)ethoxysilan. Selbstverständlich ist es auch möglich, Ausgangsverbindungen mit unterschiedlichen Gruppen R, die miteinander reagieren können, einzusetzen, wie beispielsweise Gruppen R mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung und Gruppen R mit einer SH-Gruppe (die sich bei erhöhten Temperaturen und gegebenenfalls Katalyse an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung addieren kann) oder Gruppen R mit einem Epoxid-Ring und Gruppen R mit einer Aminogruppe. Ganz allgemein können Gruppen R oder Kombinationen von Gruppen R eingesetzt werden, die bei erhöhten Temperaturen eine gegebenenfalls katalysierte Polymerisations- (Polyadditions-) oder Polykondensationsreaktion eingehen können. Polyadditionsreaktionen (einschließlich Polymerisationsreak-tionen) werden dabei bevorzugt, da sie im Gegensatz zu Kondensationsreaktionen zu keinen Nebenprodukten führen. In einem derartigen Fall kann es gegebenenfalls ratsam sein, Polykondensate mit miteinander reaktiven Gruppen R getrennt herzustellen und erst als Feststoffe miteinander zu vereinigen.

5

10

15

20

25

30

Wie bereits oben näher erläutert, besteht eine weitere Maßnahme zur Einstellung des gewünschten Viskositätsverlaufs bzw. zur Hemmung der weiteren Kondensation der eingesetzten Kondensate K bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur darin, kondensationsfähige Stellen an den Zentralatomen durch komplexbildende Spezies zu blockieren, wobei die entsprechenden Komplexe bei den zum Aufschmelzen der erfindungsgemäßen Masse erforderlichen Temperaturen (oder darüber) entfernt werden und damit den Weg für eine weitere Kondensation freimachen. Für diesen Zweck geeignete Komplexbildner wurden bereits oben angegeben. Derartige Komplexbildner werden vorzugsweise in Kombination mit Metallverbindungen, die sich (im Zentralatom) von den hydrolysierbaren Silanen unterscheiden, eingesetzt, können aber auch in Form komplexierter Silane verwendet werden.

Eine Möglichkeit, die Weiterkondensation der erfindungsgemäß eingesetzten Kondensate K bei erhöhten bzw. hohen Temperaturen zu fördern und auf diese Weise das gewünschte Viskositätsverhalten einzustellen, besteht darin, der erfindungsgemäßen Masse eine oder mehrere Substanzen einzuverleiben, die bei erhöhten Temperaturen hinsichtlich der Kondensation katalytisch aktive Spezies abspalten bzw. freisetzen. Beispiele für derartige katalytisch aktive Spezies sind Protonen, Hydroxylionen, Fluoridionen und dergleichen. Beispielsweise setzen Tetraalkylammoniumsalze bei Temperaturen über 160°C tertiäre Amine, die ebenfalls katalytisch wirksam sind, frei. Wie bereits erwähnt, kann dasselbe Prinzip auch auf die organische Vernetzung angewendet werden, nämlich indem man in der erfindungsgemäßen Masse z.B. einen thermisch aktivierbaren Radikalstarter, wie beispielsweise ein Peroxid oder eine Azo-Verbindung, einverleibt, der dann die thermische Polymerisation entsprechender organischer Gruppen R initiiert.

Neben den obigen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Masse wesentlichen bzw. bevorzugten Komponenten können dieser Masse selbstverständlich auch andere Komponenten zugesetzt bzw. in diese einverleibt werden, um zusätzlich andere wünschenswerte Eigenschaften zu erzielen. Zum Beispiel ist es möglich, als Teil der zu hydrolysierenden Ausgangsverbindungen solche mit ganz oder teilweise fluorierten Resten R einzusetzen, um zu Überzügen mit hydro- und oleophoben Eigenschaften zu gelangen. Als geeignete Ausgangsverbindungen wären hier beispielsweise Trialkoxysilane mit einem 2- (vorzugsweise C<sub>2-12</sub>-) Perfluoralkylethyl-Rest zu nennen. Eine andere Möglichkeit zur Einführung von Fluoratomen in die erfindungsgemäße Masse besteht z.B. in der Verwendung von Perfluorcarbonsäuren (beispielsweise als komplexbildende Spezies) oder von fluorierten organischen Copolymeren (siehe unten).

Wenn eine organische Vernetzung der in der erfindungsgemäßen Masse eingesetzten Kondensate K mit Hilfe von bei erhöhten Temperaturen (oder bei Bestrahlung) zu einer Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion befähigten Gruppen R beabsichtigt ist, kann es sich als nützlich erweisen, der erfindungsgemäßen Masse auch entsprechende rein organische Monomere einzuverleiben, die bei Raumtemperatur vorzugsweise fest sind und in die Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktion der entsprechenden organischen Gruppen R miteinbezogen werden können, z.B. Caprolactam, Maleinsäure oder Pyromellitsäuredianhydrid. Dasselbe trifft auch auf die mögliche Einverleibung von Polymeren in die erfindungsgemäße Masse zu, wobei in diesem Zusammenhang z.B. Silan-funktionalisierte Polyester und andere Pulverlackmaterialien zu nennen wären.

25

30

20

5

10

15

Die erfindungsgemäße Masse kann auch übliche Füllstoffe enthalten. Besonders bevorzugt ist der Einbau von nanopartikulären, gegebenenfalls oberflächenmodifizierten Oxidpulvern (Teilchengröße vorzugsweise bis zu 200 nm, inbesondere bis zu 100 nm), wie z.B. solchen von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid (insbesondere Böhmit) und Zirkoniumoxid. Diese nanopartikulären Oxidpulver können entweder bereits

während der Herstellung der Kondensate und/oder nach deren Herstellung in die erfindungsgemäße Masse einverleibt werden.

Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße Masse auch andere für Pulverlacke übliche Zusätze, wie beispielsweise Verlaufsadditive, Glanzbildner, Farbstoffe, Pigmente und dergleichen, enthalten. Bevorzugt besteht die erfindungsgemäße Masse jedoch zu mindestens 50 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus den obigen Kondensaten K. Füllstoffe und/oder die oben erwähnten nanopartikulären Oxidpulver werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-%, eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Masse kann durch dem Fachmann auf diesem Gebiet geläufige Verfahren, z.B. den Sol-Gel-Prozeß, erfolgen. Daran schließt sich eine Entfernung der im Zuge des Herstellungsverfahrens eingesetzten flüchtigen Hilfsstoffe (z.B. organische Lösungsmittel und Wasser) und der während des Verfahrens gebildeten flüchtigen Materialien (z.B. Alkohole im Falle der Hydrolyse von Alkoxiden) an. Diese Entfernung erfolgt ebenfalls mit Hilfe von gängigen Verfahren und Vorrichtungen, wie beispielsweise Rotationsverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Sprühtrockner und dergleichen.

20

5

10

15

Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile unter Erhalt einer festen Masse kann diese gegebenenfalls auf eine geeignete Korngröße bzw. eine geeignete Korngrößenverteilung weiterverarbeitet werden, beispielsweise durch Mahlen, Sieben und dergleichen.

25

Der Einsatz der so erhaltenen Masse (Pulverlack) für die Beschichtung von Substraten, insbesondere solchen aus Metallen, Kunststoffen, Glas und Keramik, kann ebenfalls mit Hilfe bekannter Verfahren erfolgen, vorzugsweise jedoch durch elektrostatisches Pulverlackieren.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung. Im Rahmen der Erfindung wird die Viskosität der Kondensate K entsprechend den Normen DIN 1342 T1 und T2 sowie DIN 53018 T1 unter Verwendung eines Rotationsviskosimeters ("Rheolab MC 20" der Fa. Physica Meßtechnik GmbH & Co KG, D-70567 Stuttgart) mit Kegel-Platte-Geometrie gemäß DIN 53018 T1 (Kegelwinkel 2°) gemessen. Es werden zwei Meßsysteme angewandt:

Meßsystem 1: Kegelradius 1,25 cm; einsetzbar für Viskositätsmeßbereiche von

0,5 bis 3200 Pa.s;

10 Meßsystem 2: Kegelradius 3,75 cm; einsetzbar für Viskositätsmeßbereiche von

0,02 bis 120 Pa.s.

Das Meßsystem 2 ermöglicht im Viskositätsbereich unterhalb 1 Pa.s exaktere Messungen als das Meßsystem 1. Im Überschneidungsbereich beider Meßsysteme werden bei gleichen Kondensaten und bei gleicher Temperatur identische Viskositätswerte erhalten. In allen Fällen erfolgt die Viskositätsmessung mit einer Scherrate von 1,05 rad/s und einer Heizrate von 2 K/min im Temperaturbereich von 50 bis 200°C.

# Beispiel 1

20

25

15

5

14,82 g (0,1 Mol) Vinyltrimethoxysilan wurden mit 48,87 g (0,2 Mol) Diphenyldimethoxysilan versetzt. Unter starkem Rühren wurden zu dem Gemisch tropfenweise 37,8 g 0,1 n HCl gegeben. Dabei trat eine leichte Erwärmung auf. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 1 h weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von ca. 5 - 6 mbar 1 h abrotiert. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 0,02 bis 0,03 Pa.s bei einer Schmelztemperatur von 172°C.

Das Pulver wurde nach einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) elektrostatisch (Handsprühpistole, Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco<sup>®</sup>, Fa. Henkel)) appliziert.

Die beschichteten Al-Bleche wurden 30 min bei 170°C im Umlufttrockenschrank ausgehärtet. Die resultierende glatte, transparente Beschichtung von 35 μm Dicke wies quasi-duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen (DSC 200, Fa. Netsch) nachgewiesen wurde.

# 10 Beispiel 2

24,8 g (0,1 Mol) Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) wurden mit 73,3 g (0,3 Mol) Diphenyldimethoxysilan versetzt. Unter starkem Rühren wurde zu dem Gemisch eine Mischung aus 1,2 g (0,02 Mol)  $\gamma$ -AlO(OH) und 73 g 0,1 n HCl getropft. Dabei trat eine deutliche Erwärmung auf. Die Dispergierung des  $\gamma$ -AlO(OH) im wäßrigen Medium erfolgte in der Form, daß zunächst die wäßrige HCl-Lösung vorgelegt wurde, anschließend unter starkem Rühren das  $\gamma$ -AlO(OH) (Disperal® Sol P3, Fa. Condea) langsam hinzugegeben wurde und abschließend die Suspension ca. 20 min bei Raumtemperatur Ultraschall-behandelt wurde.

20

25

30

15

Nach beendeter Zugabe der wäßrigen γ-AlO(OH)-Lösung wurde bei Raumtemperatur 15 min weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von ca. 5 - 6 mbar 1 h abrotiert. Hierbei erhält man ein nicht rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 0,02 bis 0,04 Pa.s bei einer Schmelztemperatur von 147°C.

Das Pulver wurde gleichmäßig auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco<sup>®</sup>, Fa. Henkel)) aufgetragen und 30 min bei 170°C im Umlufttrockenschrank ausgehärtet.

Die resultierende transparente Beschichtung wies quasi-duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

## Beispiel 3

5

14,82 g (0,1 Mol) Vinyltrimethoxysilan wurden mit 61,09 g (0,25 Mol) Diphenyldimethoxysilan versetzt. Unter starkem Rühren wurde zu dem Gemisch eine Mischung aus 1,2 g (0,0047 Mol) N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid und 45,5 g 0,1 n HCl getropft. Dabei trat eine leichte Erwärmung auf. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 1 h weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von ca. 5 - 6 mbar 1 h abrotiert. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 0,3 bis 1,8 Pa.s bei einer Schmelztemperatur von 90°C.

15

10

Das Pulver wurde gleichmäßig auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco<sup>®</sup>, Fa. Henkel)) aufgetragen und 30 min bei 170°C im Umlufttrockenschrank ausgehärtet, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

20

25

# Beispiel 4

In einem 50 ml-Rundkolben wurden 0,015 Mol einer techn. Zirkoniumtetra-n-propylat-Lösung in n-Propanol vorgelegt (gravimetrisch bestimmter Gehalt an Zr[OPr]<sub>4</sub>: 77,3 Gew.-%). Dem Zirkoniumtetra-n-propylat wurden unter Rühren 0,015 Mol Methacrylsäure langsam zugetropft, wobei eine leicht exotherme Reaktion auftrat. Die Reaktionsmischung wurde lichtgeschützt 30 min im verschlossenen Kolben gerührt und anschließend direkt weiterverarbeitet.

30 14,82 g (0,1 Mol) Vinyltrimethoxysilan wurden mit 48,87 g (0,2 Mol) Diphenyldimethoxysilan versetzt. Unter Rühren wurde diesem Gemisch die wie oben be-

10

15

schrieben hergestellte Zirkoniumtetra-n-propylat/Methacrylsäure-Mischung zugetropft.

Unter starkem Rühren wurden zu dem resultierenden Reaktionsgemisch tropfenweise 40 g 0,1 n HCl gegeben. Dabei trat eine leichte Erwärmung auf. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 1 h lichtgeschützt weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von ca. 5 - 6 mbar 1 h abrotiert. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 0,03 bis 0,1 Pa.s bei einer Schmelztemperatur von 93°C.

Das Pulver wurde mit 2 Gew.-% Benzoin (bezogen auf das Fertigpulver) innig vermischt und nach einem Mahlvorgang gleichmäßig auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) aufgetragen und 30 min bei 170°C im Umlufttrockenschrank ausgehärtet, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

#### Beispiel 5

39,66 g (0,2 Mol) Phenyltrimethoxysilan, 14,82 g (0,1 Mol) Vinyltrimethoxysilan und 97,74 g (0,4 Mol) Diphenyldimethoxysilan wurden in der angegebenen Reihenfolge eingewogen. Unter starkem Rühren wurden zu dem Gemisch tropfenweise 91,8 g 0,1 n HCl gegeben. Dabei trat eine leichte Erwärmung auf. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 1 h weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildet sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von ca. 5 - 6 mbar 1 h abrotiert. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 0,1 bis 0,3 Pa.s bei einer Schmelztemperatur von 100°C.

Das Pulver wurde gleichmäßig auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) aufgetragen und 30 min bei

160°C im Umlufttrockenschrank ausgehärtet, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

# Beispiel 6

5

10

15

20

25

30

24,63 g (0,1 Mol) [ß-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden unter starkem Rühren 0,36 g (0,006 Mol)  $\gamma$ -AlO(OH) portionsweise gegeben. Zu der entstehenden klaren Lösung wurden anschließend unter starkem Rühren 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10 - 20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 4,3 bis 8,6 Pa.s bei einer Schmelztemperatur von 90°C, einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 20 -100 μm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bei 130°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10 - 20 µm Dicke weist gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

# Beispiel 7

5

10

15

20

24,63 g (0,1 Mol) [ß-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) versetzt. Zu dieser Lösung wurden portionsweise 26,88 g (0,025 Mol) fein gemörsertes Poly(Bisphenol A-co-epichlorhydrin)-glycidyl endcapped (Mn ca. 1075) gegeben. Nach ca. 15 min entstand eine klare Lösung (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden unter starkem Rühren 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, so daß eine transparente Mischung entstand.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10 - 20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 10 Pa.s bei einer Schmelztemperatur von 93°C, einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 20 - 100 μm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco<sup>®</sup>, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bei 130°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10 - 20 µm Dicke weist gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

# Beispiel 8

5

10

15

20

25

30

24,63 g (0,1 Mol) [ß-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10 - 20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 13,3 Pa.s bei einer Schmelztemperatur von 102°C, einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 20 - 100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bei 130°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10 - 20 µm Dicke weist gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

# Beispiel 9

24,63 g (0,1 Mol) [ß-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS), 5,44 g (0,015 Mol) Bis(3-glycidoxypropyl)tetramethyldisiloxan

WO 99/54412

(BGTS), 6,54 g (0,03 Mol) Pyromellitsäuredianhydrid und bis zu 3,00 g (0,05 Mol)  $SiO_2$  (10,00 g Organosol® (Kieselsol in 2-Propanol,  $SiO_2$ -Gehalt im Sol = 29,9%, Fa. Bayer)) versetzt.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurden zu der entstandenen weißen Sus-5 pension tropfenweise 18 g 0,1 n HCl innerhalb von 5 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 14 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension ein transparentes Sol. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10 - 20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 10 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 80 bis 95 Pa.s bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 95 bis 105°C, einer mittleren Dichte von 1,26 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 10 - 100 um. Das Pulver weist nach dem Schmelz-15 vorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bis 120 min bei 120 bis 150°C im Umluft-20 trockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10 - 25 µm Dicke weist sehr gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

## Beispiel 10

24,63 g (0,1 Mol) [β-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS), 2,3 g (0,01 Mol) Dodecandicarbonsäure (DD) und bis zu 6 g (0,1 Mol) SiO<sub>2</sub> (20,00 g Organosol® (Kieselsol in 2-Propanol, SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Sol = 29,9%, Fa. Bayer)) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise

10

15

20

25

30

hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension ein klares Sol. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10 - 20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 6,5 bis 10 Pa.s bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 90 bis 100°C, einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 10 - 100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bis 120 min bei 120 bis 150°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10 - 25 µm Dicke weist sehr gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

#### Beispiel 11

24,63 g (0,1 Mol) [ß-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) und bis zu 3,00 g (0,05 Mol) SiO<sub>2</sub> (10,00 g Organosol® (Kieselsol in 2-Propanol, SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Sol = 29,9%, Fa. Bayer)) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension ein klares Sol. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10 - 20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einem Viskositätsminimum von 8,4 Pa.s bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 85 bis 95°C, einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 10 - 100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bis 120 min bei 120°C bis 150°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Es resultierten geschlossene, transparente Überzüge von 10 - 25 µm Dicke.

#### Beispiel 12

10

15

30

20 24,63 g (0,1 Mol) [ß-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 18 g 0,1 n HCl wurden unter starkem Rühren 0,36 g (0,006 Mol) γ-AlO(OH) portionsweise gegeben. Zu der entstehenden klaren Lösung wurden anschließend unter starkem Rühren 11,61 g (0,1 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst

vorhandenen Suspension eine weiße, feste Masse. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10 - 20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhielt man ein rieselfähiges Pulver mit einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 20 - 100 μm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bei 130°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10 - 20 μm Dicke weist gute Haftung zum Substrat auf (Gt 0/1, TT 0/1).

## Beispiel 13

15

20

25

30

10

5

24,63 g (0,1 Mol) [ß-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 24,44 g (0,1 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) und 6,54 g (0,03 Mol) Pyromellitsäuredianhydrid versetzt.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurden zu der entstandenen weißen Suspension tropfenweise 18 g 0,1 n HCl innerhalb von 5 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 14 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen Suspension ein transparentes Sol. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10 - 20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einer mittleren Dichte von 1,26 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 10 - 100 µm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit

alkalischem Tensid (Almeco<sup>®</sup>, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bis 120 min bei 120 bis 150°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10 - 25 µm Dicke weist sehr gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

5

10

15

20

## Beispiel 14

WO 99/54412

24,63 g (0,1 Mol) [ß-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilan (ETMS) wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 12,22 g (0,05 Mol) Diphenyldimethoxysilan (DPDMS) versetzt (Mischung A). Parallel wurde eine Mischung B wie folgt hergestellt: Zu 10,8 g 0,1 n HCl wurden 5,8 g (0,05 Mol) Maleinsäure portionsweise hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 10 min weitergerührt, bis eine transparente Mischung entstanden war.

Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde zu Mischung A tropfenweise Mischung B innerhalb von 30 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Mit zunehmender Reaktionszeit bildete sich aus der zunächst vorhandenen trüben Suspension eine transparente Reaktionsmischung. Das Produkt wurde bei 40°C und einem Enddruck von 10 - 20 mbar 0,5 h abrotiert, 5 h im Umlufttrockenschrank unter Vakuum (7 mbar, 45°C) getrocknet und einem Mahlvorgang (Red Devil, Fa. Erichsen) unterzogen. Hierbei erhält man ein rieselfähiges Pulver mit einer mittleren Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Korngrößenverteilung von 20 - 100 μm. Das Pulver weist nach dem Schmelzvorgang duroplastisches Verhalten auf, was durch DSC-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das Beschichtungspulver ist elektrostatisch mit einer konventionellen Handsprühpistole (Fa. Wagner-ESB) auf Aluminium-Bleche (Al 99,5 mill finish, vorbehandelt mit alkalischem Tensid (Almeco®, Fa. Henkel)) applizierbar. Die beschichteten Alu-Bleche wurden 20 min bei 130°C im Umlufttrockenschrank thermisch behandelt. Der resultierende geschlossene, transparente Überzug von 10 - 20 μm Dicke weist gute Haftung auf (Gt 0/1, TT 0/1).

30

## Beispiel 15

Eine Mischung aus 25,3 ml Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 80,3 ml Phenyltrimethoxysilan, 16,8 ml Kieselsol 300-30 (30%-ig, Fa. Bayer), 10 ml Wasser und 0,52 ml Salzsäure wurde intensiv gerührt, bis die Temperatur des Gemisches durch die Reaktionswärme auf ca. 45 bis 50°C anstieg. Danach wurde die Mischung sofort am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von ca. 50°C eingedampft. Als kein Lösungsmittel mehr überging, war ein zähflüssiges Material entstanden, das beim Erkalten pulverisiert werden konnte. Beim Erwärmen des Pulvers auf einer 200°C heißen Heizplatte schmolz das Pulver unter Schäumen dünnflüssig auf und verfestigte sich langsam innerhalb von 10 bis 15 Minuten. Es entstand eine transparente, hochglänzende Schicht.

# Beispiel 16

15

20

10

5

27,6 ml Phenyltrimethoxysilan, 17 g Diphenylsilandiol, 14 g Tetramethylammonium-hydroxid x 5 H<sub>2</sub>O und 10 g H<sub>2</sub>O wurden intensiv gerührt, bis sich das Gemisch durch die Reaktionswärme auf ca. 45 bis 50°C erwärmte. Nach dem Trocknen am Rotationsverdampfer erhielt man ein Pulver, das sehr dünnflüssig aufschmolz und bei 200°C innerhalb von 1 bis 2 Stunden aushärtete (Zersetzung des Tetramethylammoniumhydroxids).

# **PATENTANSPRÜCHE**

- 1. Feste, aufschmelzbare und thermisch härtbare Masse, umfassend Kondensate K, die von mindestens einem hydrolysierbaren Silan und gegebenenfalls einer oder mehreren hydrolysierbaren Metallverbindungen abgeleitet sind, wobei sich an Zentralatomen M der Kondensate K Gruppen A befinden, die eine Weiterkondensation der Kondensate ermöglichen, mindestens 70% der Zentralatome M eine oder mehrere daran gebundene, nicht hydrolysierbare organische Gruppen R aufweisen, von denen ein Teil durch mit den Zentralatomen M koordinierte komplexbildende Spezies ersetzt sein kann, und die Kondensate K im Temperaturbereich von 50 bis 200°C ein Viskositätsminimum im Bereich von 10 mPa.s bis 150 Pa.s durchlaufen.
- Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens
   75 und vorzugsweise mindestens 85% der Zentralatome M um Siliciumatome handelt.
- Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensate K mindestens 5 und bis 300, vorzugsweise mindestens 10 und bis zu 200 Zentralatome M aufweisen.
  - 4. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die von Silicium verschiedenen Zentralatome M aus der Gruppe Al, Ti und Zr ausgewählt sind.

25

5

- Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
  mindestens 80 und vorzugsweise mindestens 90% der Zentralatome M über
  mindestens eine organische Gruppe R verfügen.
- 30 6. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Zahlenverhältnis x der insgesamt in den Kondensaten K vorhandenen

WO 99/54412

Zentralatome M zu der Summe der an diesen Zentralatomen befindlichen, eine Weiterkondensation ermöglichenden Gruppen A 1:2 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1, beträgt.

- Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Weiterkondensation der Kondensate K ermöglichenden Gruppen A ausgewählt sind aus Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Enoxy- und Oximgruppen.
- 10 8. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Gruppen R zumindest zum Teil aus sterisch gehinderten Gruppen, insbesondere gegebenenfalls substituierten C<sub>6-10</sub>-Arylgruppen und (cyclo)aliphatischen Gruppen mit einer sterischen Hinderung, die mindestens gleich derjenigen einer Isopropylgruppe ist, ausgewählt sind.

15

9. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Gruppen R zumindest zum Teil aus Gruppen ausgewählt sind, die eine gegebenenfalls katalysierte thermische und/oder photochemische Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion eingehen können.

- 10. Masse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Reste R polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und/oder Epoxid-Ringe einschließen.
- 11. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Gruppen R Epoxid-Ringe und ein anderer Teil der Gruppen R Aminogruppen aufweist und/oder daß ein Teil der Gruppen R Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und ein anderer Teil der Gruppen R Thiolgruppen aufweist.

- 12. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Gruppen R Fluoratome aufweist.
- 13. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen thermisch aktivierbaren bzw. freisetzbaren Polymerisations- bzw. Polyadditionskatalysator für die organische Vernetzung und/oder eine oder mehrere Substanzen, die bei erhöhten Temperaturen einen Katalysator für die Weiterkondensation der vorhandenen Kondensate freisetzen, enthält.

5

- 14. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensate K mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, der Masse ausmachen.
- 15 15. Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Füllstoffe und/oder nanopartikuläre Oxidpulver in einer Menge von bis zu 25 Vol.-% enthält.
- Verfahren zum Beschichten von Substraten mit einem Pulverlack, dadurch
   gekennzeichnet, daß der Pulverlack die Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15 umfaßt.
  - 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack durch elektrostatisches Pulverlackieren aufgebracht wird.

25

18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Substraten um solche aus Metallen, Kunststoffen, Glas oder Keramik handelt. WO 99/54412

- 19. Verwendung der Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15 in einem Pulverlack für die Herstellung von abriebfesten und antikorrosiven Beschichtungen auf Metallen.
- Verfahren zur Herstellung einer festen, aufschmelzbaren thermisch härtbaren Masse, umfassend die kontrollierte hydrolytische Polykondensation von einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen des Siliciums und/oder entsprechender Silanole, gegebenenfalls in Kombination mit einer oder mehreren hydrolysierbaren Metallverbindungen, wobei mindestens ein Teil der eingesetzten Verbindungen über nicht-hydrolysierbare organische Gruppen R verfügt, und/oder von entsprechenden Vorkondensaten, um zu Kondensaten zu gelangen, die im Temperaturbereich von 50 bis 200°C ein Viskositätsminimum im Bereich von 10 mPa.s bis 150 Pa.s durchlaufen, und die anschließende Entfernung von in der Polykondensation verwendeten oder während dieser gebildeten flüchtigen Komponenten.
  - 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens einer der eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen um ein Silan mit einer oder zwei Phenylgruppen als Gruppen R handelt.

20

22. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen ein Silan mit Epoxygruppen- und/oder Methacrylgruppen- und/ oder Vinylgruppen-haltigem Rest R ist.

25

23. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil der eingesetzten hydrolysierbaren Metallverbindungen in komplexierter Form vorliegt.

- 24. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen aus solchen von Al, Ti und Zr ausgewählt werden.
- 5 25. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Masse ein thermisch aktivierbarer bzw. freisetzbarer Katalysator für die Weiterkondensation der Kondensate K und/oder die Polyaddition oder Polykondensation entsprechender organischer Gruppen R sowie gegebenenfalls ein photochemisch aktivierbarer Katalysator für die Polyaddition/Polykondensation entsprechender organischer Gruppen R einverleibt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PC1/EP 99/02666

A. CLASS IPC 6	CO9D183/06 CO9D183/14 CO8G77	7/20 C08G77/58	C <b>09D</b> 183/04		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national clas-	sification and IPC			
	S SEARCHED				
Minimum de IPC 6	ocumentation searched. (classification system followed by classifi ${\tt C09D-C08G}$	ication symbols)			
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent the	nat such documents are included in	the fields searched		
Electronic o	data base consuited during the international search (name of data	a base and. where practical, search	terms used)		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	US 5 280 098 A (WITUCKI ET AL) 18 January 1994 (1994-01-18) column 4, line 45 - line 50 column 4, line 60 - line 63; claim 1				
Y	DE 39 17 535 A (FRAUNHOFER-GESE 6 December 1990 (1990-12-06) claim 1	1-25			
Υ	EP 0 450 625 A (FRAUNHOFER-GESE 9 October 1991 (1991-10-09) page 3, line 12 page 5, line 27 - line 28 page 7, line 1 - line 4; claims	1-25			
A	EP 0 263 428 A (PPG INDUSTRIES) 13 April 1988 (1988-04-13) claim 1	)	1-25		
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family member	rs are listed in annex.		
"A" docum	ategories of cited documents :		fter the international filing date conflict with the application but inciple or theory underlying the		
"E" earlier filling	dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or	invention "X" document of particular rele- cannot be considered nov			
which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "Y" document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined being obvious to a person skilled					
"P" docum	ame patent family				
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the inter	rnational search report		
1	6 September 1999	29/09/1999			
Name and	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer			
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Lentz, J			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intripational Application No Pui/EP 99/02666

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5280098	А	18-01-1994	DE 69320907 D DE 69320907 T EP 0590954 A JP 6200032 A	15-10-1998 12-05-1999 06-04-1994 19-07-1994
DE 3917535	Α	06-12-1990	NONE	
EP 450625	Α	09-10-1991	DE 4011045 A DE 59101823 D WO 9303088 A	10-10-1991 14-07-1994 18-02-1993
EP 263428	A	13-04-1988	US 4753827 A US 4799963 A US 4754012 A US 4731264 A US 4814017 A AU 596702 B AU 7932087 A DE 3786864 A DE 3786864 T ES 2059338 T JP 6055925 B JP 63123838 A YU 182387 A CN 1079972 A DE 3751856 D DE 3751856 T EP 0486469 A ES 2091955 T US 5231156 A	28-06-1988 24-01-1989 28-06-1988 15-03-1988 21-03-1989 10-05-1990 21-04-1988 09-09-1993 24-02-1994 16-11-1994 27-07-1994 27-05-1988 28-02-1989 29-12-1993 14-08-1996 13-02-1997 20-05-1992 16-11-1996 27-07-1993

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PC:/EP 99/02666

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C09D5/03 C08G77/14 C08G77/20

C09D183/06

C09D183/14

C08G77/58

C09D183/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegniffe)

	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie <sup>3</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 280 098 A (WITUCKI ET AL) 18. Januar 1994 (1994-01-18) Spalte 4, Zeile 45 - Zeile 50 Spalte 4, Zeile 60 - Zeile 63; Anspruch 1	1-25
Υ	DE 39 17 535 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) 6. Dezember 1990 (1990-12-06) Anspruch 1	1-25
Y	EP 0 450 625 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) 9. Oktober 1991 (1991-10-09) Seite 3, Zeile 12 Seite 5, Zeile 27 - Zeile 28 Seite 7, Zeile 1 - Zeile 4; Ansprüche 3,4,8	1-25

Weitere Veroffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie		
ausgeführt)	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen		
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Öffenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritatsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist  "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
16. September 1999	29/09/1999		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehorde	Bevoilmachtigter Bediensteter		
Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Lentz, J		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Pui/EP 99/02666

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
-1090110	Social many der vereinenmissioning, somen, enterdenmist unter Anyane der in betracht kommittelluert Telle	Dett. Ansprüch Nr.	
1	EP 0 263 428 A (PPG INDUSTRIES) 13. April 1988 (1988-04-13) Anspruch 1	1-25	
		,	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich

en, die zur seiben Patentfamilie gehoren

PCI/EP 99/02666

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5280098	A	18-01-1994	DE 69320907 D DE 69320907 T EP 0590954 A JP 6200032 A	15-10-1998 12-05-1999 06-04-1994 19-07-1994
DE 3917535	A	06-12-1990	KEINE	
EP 450625	A	09-10-1991	DE 4011045 A DE 59101823 D WO 9303088 A	10-10-1991 14-07-1994 18-02-1993
EP 263428	A	13-04-1988	US 4753827 A US 4799963 A US 4754012 A US 4731264 A US 4814017 A AU 596702 B AU 7932087 A DE 3786864 A DE 3786864 T ES 2059338 T JP 6055925 B JP 63123838 A YU 182387 A CN 1079972 A DE 3751856 D DE 3751856 T EP 0486469 A ES 2091955 T US 5231156 A	28-06-1988 24-01-1989 28-06-1988 15-03-1988 21-03-1989 10-05-1990 21-04-1988 09-09-1993 24-02-1994 16-11-1994 27-07-1994 27-05-1988 28-02-1989 29-12-1993 14-08-1996 13-02-1997 20-05-1992 16-11-1996 27-07-1993